

11

## AUTOMATIC SAMPLE INTRODUCING DEVICE FOR LIQUID CHROMATOGRAPH

Patent Number: JP63071650

Publication date: 1988-04-01

Inventor(s): SAITO KATSUHIKO; others: 02

Applicant(s): SHIMADZU CORP

Requested Patent:  JP63071650

Application Number: JP19860216210 19860912

Priority Number(s):

IPC Classification: G01N30/06; G01N35/06

EC Classification:

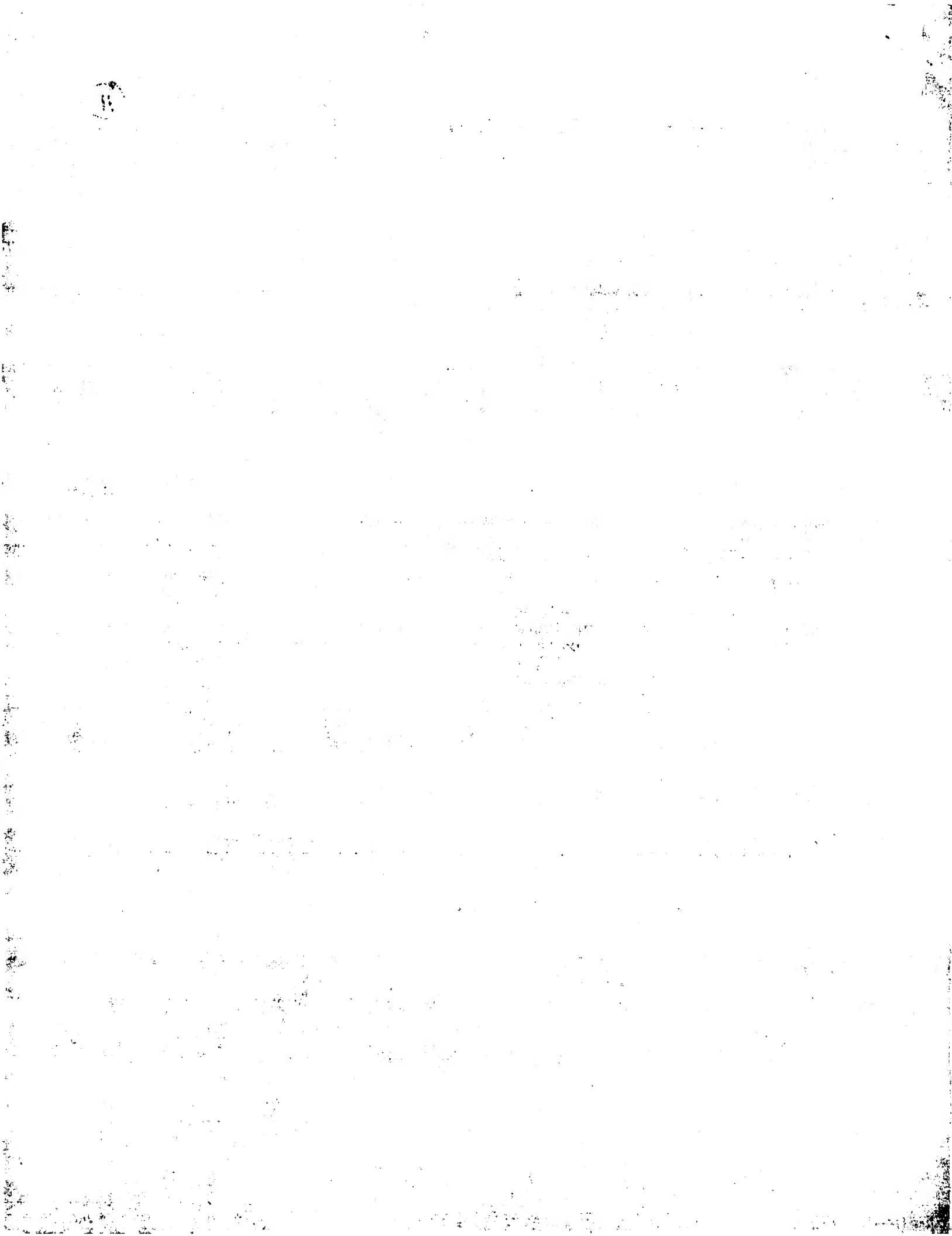
Equivalents:

### Abstract

PURPOSE: To enable satisfactory mixing of a sample liquid and diluting liquid by reducing the bores of discharge ports for the sample liquid and diluting liquid by using two syringes.

CONSTITUTION: A 1st syringe 11 is connected to a 2nd flow passage and an actuating means 12 thereof consists of a pulse motor to make discharge and suction operations of the 1st syringe 11. The 2nd syringe 9 is connected selectively to the 2nd flow passage 17 and the 1st flow passage 8 via a three-way valve 20. The 2nd syringe actuating means 10 consists of a pulse motor to make the suction and discharge operation of the 2nd syringe 11. This device is provided with the 1st and 2nd syringes in the above-mentioned manner and since the internal volume of the 2nd syringe is larger than the internal volume of the 1st syringe, the accuracy of dilution is increased and the wider range of dilution can be taken. A suction needle has such a discharge port at which the prescribed discharge speed is obtainable under the prescribed pressure; therefore, the satisfactory mixing of the sample liquid and diluting liquid is permitted.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-71650

⑤Int.Cl.

G 01 N 30/06  
35/06

識別記号

府内整理番号

7621-2G  
8506-2G

⑩公開 昭和63年(1988)4月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥発明の名称 液体クロマトグラフ用自動試料導入装置

⑦特願 昭61-216210

⑧出願 昭61(1986)9月12日

⑨発明者 斎藤 勝彦 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑩発明者 丸山 秀三 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑪発明者 河野 穂 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑫出願人 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

⑬代理人 弁理士 野河 信太郎

## 明細書

## 1. 発明の名称

液体クロマトグラフ用自動試料導入装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 希釈された試料液を試料吸引路から吸引し移動相流路に接続された切換バルブを介してカラムを備えたカラム流路に圧送するように構成された液体クロマトグラフ用試料導入装置において、前記試料吸引路先端に内径の小さな吸引針を設け、試料用容器に並列して混合液用容器を設けると共に、一定量の試料を吸引吐出する第1のシリンジと、この第1のシリンジより大きな容量で一定量の希釈液を吸引吐出する第2のシリンジを備え、この第2のシリンジは3方弁を介して、他端が希釈液に連通する第1の流路および前記切換バルブを介して前記試料吸引路に接続する第2の流路とに接続されると共に、この第2の流路の前記切換バルブにいたるまでの間に前記第1のシリンジを接続してなり、前記切換バルブを第2の流路と試料吸引路が通じる状態にし3方弁を希釈液側

に切換えて試料用容器から第1のシリンジで予め設定された量の試料を吸引すると共に、第2のシリンジで予め設定された量の希釈液を吸引し、吸引針を移動させてそれぞれのシリンジで吸引した液体を前記吸引針先端から一気に前記混合液用容器に吐出させることにより試料と希釈液を混合させて希釈試料を作成し、この希釈試料を前記吸引針で一定量吸引して液体クロマトグラフに導入するようにしたことを特徴とする液体クロマトグラフ用試料導入装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

この発明は自動的に試料液を希釈することができる液体クロマトグラフ用自動試料導入装置に関するもの。

## (ロ) 従来の技術

従来のこの種の装置は、1本のシリンジで試料液と希釈液の両方を計量していた。また、試料液と希釈液とを混合するには、容器内に吐出した試料液及び希釈液を吸引・吐出チューブ内に吸い込

んだり容器内に吐き出したりしていた。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

しかし、従来の装置では、シリンジが1本であるため、希釈倍率の範囲が狭く、かつ希釈精度が良くなかった。また、試料液と希釈液との混合状態も十分ではなく、混合に時間がかかる欠点があった。

この混合状態を改善するには、ゾーンミキシング、マグネックスタイラー、超音波等の方法が挙げられるが、ゾーンミキシングは混ざりにくく、マグネックスタイラーは微量の混合に不適であり、超音波は装置が大がかりになり高価に付く問題があった。

この発明は以上の事情に鑑みなされたもので、その目的の一つはシリンジを2つ用いて精度良く希釈できるようにすることにあり、もう一つの目的は試料液と希釈液の吐出口の口径を小さくして試料液と希釈液とが十分に混合されるようにすることにある。

吸引針を移動させてそれぞれのシリンジで吸引した液体を前記吸引針先端から一気に前記混合液用容器に吐出させることにより試料と希釈液を混合させて希釈試料を作成し、この希釈試料を前記吸引針で一定量吸引して液体クロマトグラフに導入するようになる液体クロマトグラフ用試料導入装置である。

(ホ) 実施例

以下図に示す実施例に基づいてこの発明を詳述する。なお、これによってこの発明が限定されるものではない。

第1図において、液体クロマトグラフ用自動試料導入装置は、切換バルブとしての6方バルブ1、略水平なターンテーブル2、多数の試料用容器3及び混合液用容器4、ターンテーブル駆動手段5、洗浄容器6、吸引針移動手段7、第1の流路8、希釈液計量用の第2シリンジ9、第2シリンジ作動手段10、試料液計量用の第1シリンジ11、第1シリンジ作動手段12、制御手段13及び吸引針18から主として構成される。

(ニ) 問題点を解決するための手段及び作用

この発明は、希釈された試料液を試料吸引路から吸引し移動相流路に接続された切換バルブを介してカラムを備えたカラム流路に圧送するように構成された液体クロマトグラフ用試料導入装置において、前記試料吸引路先端に内径の小さな吸引針を設け、試料用容器に並列して混合液用容器を設けると共に、一定量の試料を吸引吐出する第1のシリンジと、この第1のシリンジより大きな容量で一定量の希釈液を吸引吐出する第2のシリンジを備え、この第2のシリンジは3方弁を介して、他端が希釈液に連通する第1の流路および前記切換バルブを介して前記試料吸引路に接続する第2の流路とに接続されると共に、この第2の流路の前記切換バルブにいたるまでの間に前記第1のシリンジを接続してなり、前記切換バルブを第2の流路と試料吸引路が通じる状態にし3方弁を希釈液側に切換えて試料用容器から第1のシリンジで予め設定された量の試料を吸引すると共に、第2のシリンジで予め設定された量の希釈液を吸引し、

6方バルブ1は6ポートを有し、各ポートには送液ポンプ(図示しない)を備えた移動相流路14の出口端部、液体クロマトグラフ用のカラム(図示しない)を備えたカラム流路15の入口端部、試料液と希釈液との混合液を収納するための第2のサンプルループ16の両端部、第2の流路17の出口端部及び吸引針18を略垂直に出口端部に備えた試料吸引路19の入口端部が接続されている。

各試料用容器3及び混合液用容器4はターンテーブル2にその外周縁に沿って2列に並べて装着されており、混合液用容器4は、試料液と希釈液との混合液を収納するためのものである。

ターンテーブル作動手段5はパルスモータからなり、ターンテーブル2を試料用容器1つ分間欠的に回転させるものである。

洗浄容器6はターンテーブル2外に配置されている。

吸引針移動手段7は吸引針18を水平方向及び垂直方向に移動させるもので、タイミングベルトと

アーリの組合せからなる公知の水平・垂直移動手段からなる。

第1の流路8は第2の流路17の入口端部に3方弁20を介して接続されており、その入口端部は希釈液容器21内に挿入されている。

第2シリソジ9は3方弁20を介して第2の流路17及び第1の流路8に切換可能に接続されている。

第2シリソジ作動手段10はパルスモータからなり、第2シリソジ11を吸引・吐出作動させるものである。

第1シリソジ11は第2の流路17に接続されている。

第1シリソジ作動手段12はパルスモータからなり、第1シリソジ作動手段11を吸引・吐出作動させるものである。

制御手段13はマイクロコンピューターからなり、6方バルブ1、3方弁20、第2シリソジ作動手段10、第1シリソジ作動手段12、ターンテーブル作動手段5及び吸引針移動手段7に電気的に

接続されている。

なお、図中22はバイパス流路、23は廃液びん、24は第1のサンブループである。

ここで各部の寸法仕様について説明する。

第2シリソジ9の内容積	2.5ml
-------------	-------

第1シリソジ11の内容積	250μl
--------------	-------

希釈範囲	5~10倍
------	-------

吸引針18は所定の圧力のもとで所定の吐出スピードが得られるような吐出口径を有しており、このような吐出口径は0.2mmφ~0.6mmφが好ましく、特に0.4mmφが好ましい。なお：吐出口径0.4mmφ中で、吐出量2.5ml/5secの場合の吐出スピードは、30ml/分である。

次に上記装置の作動について説明する。

まず、第2の流路17と試料吸引路19とを接続するとともに、移動相流路14、第2のサンブループ16及びカラム流路15をこの順に接続し、さらに第2シリソジ9を第1の流路8に接続しておいて、制御手段13から吸引針移動手段7に作動信号が出力され吸引針18が試料用容器3

内に挿入されるように吸引針18を移動させる。次いで、吸引針18の作動停止信号に基づいて、制御手段13から第1シリソジ作動手段12に作動信号が出力され第1シリソジ11を吸引作動させて予め設定した量の試料液を吸引させて第1のサンブループ24に保持させる。そして、第1シリソジ作動手段12の作動停止信号に基づいて、制御手段13から吸引針移動手段7に作動信号が出力され吸引針18が混合液用容器4内に挿入されるように吸引針18を移動させる。続いて、吸引針移動手段7の作動停止信号に基づいて、制御手段13から第2シリソジ作動手段10に作動信号が出力され第2シリソジ9を吸引作動させ予め設定した量の希釈液を吸引させる。次いで、第2シリソジ作動手段10の作動停止信号に基づいて、制御手段13からの3方弁20に流路切換信号が出力され第2シリソジ9を第2の流路17に接続する。そして、3方弁20の流路切換終了信号に基づいて、制御手段13から第2シリソジ作動手段10に作動信号が出力され第2シリソジ9を吐出作動させて吸引針18を洗浄する。そして第2シリソジ作動手段10の作動停止信号に基づいて、制御手段13から吸引針移

出作動させて試料液及び希釈液を混合液用容器4内に吐出する。続いて、第2シリソジ作動手段10の作動停止信号に基づいて、制御手段13から3方弁20に復帰信号が出力され第2シリソジ9を第1の流路8に接続する。次いで、3方弁20の復帰作動終了信号に基づいて、吸引針移動手段7に作動信号が出力され吸引針18が洗浄容器6内に挿入されるように吸引針18を移動させる。そして、吸引針移動手段7の作動停止信号に基づいて、第2シリソジ作動手段10に制御手段13から作動信号が主力され第2シリソジ9を作動させて希釈液を吸引する。続いて、第2シリソジ作動手段10の作動停止信号に基づいて、3方弁20に流路切換信号が出力され第2シリソジ9を第2流路17に接続する。次いで、3方弁20の流路の流路切換終了信号に基づいて第2シリソジ作動手段10に制御手段13から作動信号が出力され第2シリソジ9を吐出作動させて吸引針18を洗浄する。そして第2シリソジ作動手段10の作動停止信号に基づいて、制御手段13から吸引針移

動手段 7 に作動信号が出力され吸引針 18 が混合液用容器 4 内に挿入されるように吸引針 18 を移動させる。続いて、吸引針移動手段 7 の作動停止信号に基づいて、制御手段 13 から 3 方弁 20 に復帰作動信号が出力され第 2 シリンジ 9 を第 1 の流路 8 に接続する。次いで、3 方弁 20 の復帰作動終了信号に基づいて、制御手段 13 から第 1 シリンジ作動手段 12 に作動信号が出力され第 1 シリンジ 11 が吸引作動して、混合液を第 2 の流路 17 まで吸引する。そして、第 1 シリンジ作動手段 12 の作動停止信号に基づいて、制御手段 13 から 6 方バルブ 1 に流路切換信号が出力され試料吸引路 19 、第 2 のサンブルループ路 16 及び第 2 の流路 17 をこの順に接続する。続いて、6 方バルブ 1 の流路切換作動終了信号に基づいて、制御手段 13 から第 1 シリンジ作動手段 12 に作動信号が出力され、第 1 シリンジ 11 を予め設定したストローク長だけ吸引作動させて第 2 のサンブルループ 16 内に予め設定した量の混合液を吸引する。次いで、第 1 シリンジ作動手段 12 の作動

停止信号に基づいて、制御手段 13 から 6 方バルブ 1 に復帰作動信号が出力され移動相流路 14 、第 2 のサンブルループ 16 及びカラム流路 15 をこの順に接続して第 2 のサンブルループ 16 内の混合液をカラムに圧送する。そして、6 方バルブ 1 の復帰作動終了信号に基づいて、制御手段 13 から吸引針移動手段 7 に作動信号が出力され吸引針 18 を混合液用容器 4 外に移動させる。続いて、以上の一連の作動終了後に、制御手段 13 からターンテーブル駆動手段 5 に作動信号が出力されターンテーブル 2 を試料液用容器 3 及び混合液用容器 4 1 つ分回転させた後に、上記一連の作動を行い混合液をカラムに圧送する。これを繰り返して各試料用容器 3 内の試料液を希釈液で希釈し、この希釈した混合液を順次カラムに圧送する。

尚、本実施例において、ターンテーブル上に試料容器および混合液用容器を保持させ制御部で一つずつ間けつ移動させたが、制御部を操作することにより試料を自由に選択させることも可能である。また、試料用容器および混合液用容器を保持

して移動させる方法はターンテーブルを回転する方式に限らず吸引針との相対位置が変化するものならなんでもよく、たとえば、試料用容器などは固定して、吸引針の方を X Y 方向に移動させるような構成にしてもよい。

#### (ヘ) 発明の効果

この発明によれば、第 1 のシリンジと第 2 のシリンジとを備えているため、希釈精度を上げることができる。また、第 1 のシリンジの内容積より第 2 のシリンジの内容積の方が大きいため、希釈範囲を広くすることができる。その上、吸引針が所定の圧力のもとで所定の吐出スピードを得られるような吐出口を有しているため、試料液と希釈液とを十分に混合させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明の一実施例を示す構成説明図である。

- 1 …… 6 方バルブ（切換バルブ）、
- 2 …… ターンテーブル、3 …… 試料用容器、
- 4 …… 混合液容器、

- 5 …… ターンテーブル駆動手段、
- 6 …… 洗浄容器、7 …… 吸引針移動手段、
- 8 …… 第 1 の流路、9 …… 第 2 シリンジ、
- 10 …… 第 2 シリンジ作動手段、
- 11 …… 第 1 シリンジ、
- 12 …… 第 1 シリンジ作動手段、
- 13 …… 制御手段、14 …… 移動相流路、
- 15 …… カラム流路、
- 16 …… 第 1 のサンブルループ、
- 17 …… 第 2 の流路、18 …… 吸引針、
- 19 …… 試料吸引路、20 …… 3 方弁。

代理人 弁理士 野河信太郎



第 1 図

